

УДК 541.64:542.938:547.321

**О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОЛИЗА СУЛЬФОФТОРИДНЫХ ГРУПП  
СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРВИНИЛОВЫМ  
ЭФИРОМ В СРЕДЕ МОРФОЛИНА**

Воробьев А. В., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М.,  
Тимашев С. Ф., Дрейман Н. А.

Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие морфолина с пленкой сopolимера тетрафторэтилена с перфторвиниловым эфиrom. Изучена кинетика химических превращений, происходящих при модификации пленки.

Сopolимеры тетрафторэтилена с различными перфторвинильными эфирами, содержащими сульфонилторидную группу, применяют как исходный материал для изготовления катионообменных мембран, используемых при электролитическом способе получения каустической соды и хлора [1]. Известно, что электрохимические параметры (электрическое сопротивление, выход по току) таких мембран в значительной мере зависят от условий гидролиза и аммонолиза исходного перфторированного сopolимера, поскольку эти условия определяют кинетику формирования субмикроструктуры иономера [1]. С этой точки зрения несомненный интерес представляет выяснение механизмов низкотемпературных (без дополнительного подогрева) химических модификаций перфторированных сopolимеров, в частности в аминах [2], поскольку при этом создаются условия для формирования более гомогенной субмикроструктуры. Один из таких гидролизующих агентов — морфолин. Ниже приведены данные, полученные при ИК-спектроскопических исследованиях отдельных стадий химических превращений, происходящих в пленке сopolимера тетрафторэтилена с перфтор-3,6-диокса-5-метил-8-сульфофорид-октеном-1 при взаимодействии с морфолином (тетрагидро-1,4-оксазином) при 295 К.

ИК-спектры образцов пленок с толщиной 25–40 мкм измеряли на спектрофотометре «Перкин – Эльмер» (модель 580). При изучении кинетики гидролиза исходную пленку помещали в морфолин и выдерживали при 295 К в течение определенного промежутка времени, просушивали фильтровальной бумагой, а затем записывали спектры обработанных таким образом пленок.

Как видно из рис. 1, в ИК-спектрах пленок сopolимера, обработанных морфолином в течение 12 ч при 295 К и отмытых дистиллированной водой, отсутствуют полосы поглощения, характерные для сульфофоридной группы ( $1470 \text{ см}^{-1} - v_{\text{as}, \text{s=O}}$ : дублет у  $800 \text{ см}^{-1} - v_{\text{s-F}}$ ) и наблюдаются полосы поглощения  $1055 \text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний  $v_{\text{s=O}}$  аниона ( $-\text{SO}_3^-$ ) [3]. Из полос поглощения, появившихся в ИК-спектре обработанной морфолином пленки, следует отметить интенсивную и широкую полосу поглощения  $\sim 3060 \text{ см}^{-1}$ , которая, по-видимому, относится к валентным колебаниям связи N–H в ионах морфолина, расположенных в качестве противоионов у фиксированных ионогенных групп ( $-\text{SO}_3^-$ ). Последние получены в результате гидролиза сульфофоридных групп при их взаимодействии с молекулами воды в присутствии морфолина (воды в морфолине содержится до 5% по весу). В процессе аммонолиза и гидролиза содержание молекул воды в пленке увеличивается за счет гидратации образующихся полярных и ионогенных групп (молекулы воды могут поступать из морфолина и из окружающей среды). Деформационным колебаниям  $\delta_{\text{N-H}}$

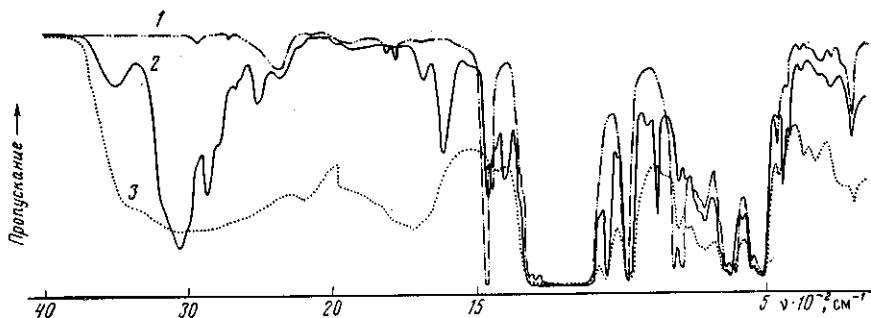


Рис. 1. ИК-спектры пленки сополимера толщиной 25 мкм до (1) и после модификации морфолином (2) при 295 К в течение 1 сут с последующей отмыткой дистиллированной водой, а также омыленной 6 н. раствором NaOH (при 371 К) и переведенной в  $\text{H}^+$ -форму (3)

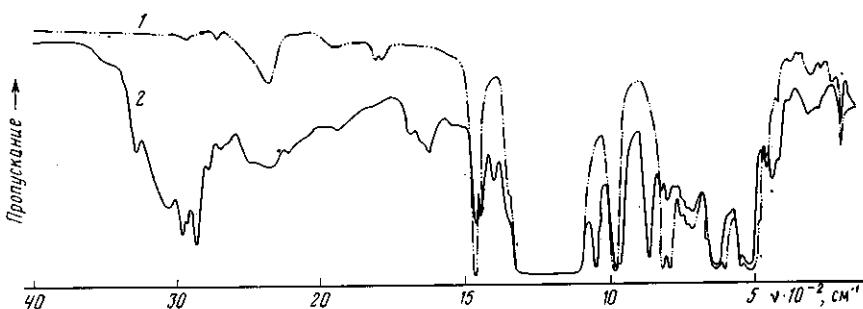


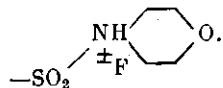
Рис. 2. ИК-спектры пленки сополимера толщиной 22 мкм до (1) и после (2) модификации морфолином (при 295 К) без отмытки водой

отвечает полоса  $1610 \text{ см}^{-1}$ . В спектре получена также полоса  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями OH в молекулах воды.

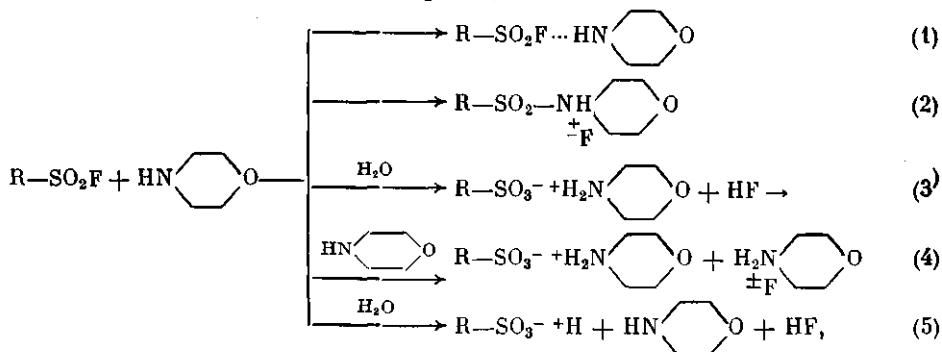
На рис. 2 приведен ИК-спектр пленки сополимера, выдержанной в морфолине без последующей отмытки дистиллированной водой. Кроме тех изменений, которые свидетельствуют о превращениях в группе  $-\text{SO}_2\text{F}$ , в спектре обнаружены и другие полосы поглощения, относящиеся к колебаниям различных связей NH. Например, наблюдаемые в спектре полосы поглощения у  $2860$  и  $1680 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным и деформационным колебаниям связи NH в образующихся молекулах соли O=C1CCCC1[NH3+]-F. Из рис. 1 видно, что после выдерживания образца в воде интенсивность этих полос существенно падает. Кроме того, было замечено, что при длительной выдержке пленки в морфолине на ее поверхности появляются кристаллы кубической формы. ИК-спектр этих кристаллов показывает, что это — соль морфолина и плавиковой кислоты.

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что при взаимодействии морфолина с пленкой сополимера при 295 К происходит гидролиз группы  $-\text{SO}_2\text{F}$  сополимера. Такой вывод подтверждается также тем, что ИК-спектр 2 на рис. 1 почти полностью совпал со спектром пленки сополимера, который был предварительно гидролизован в 6 н.  $\text{NaOH}$  при 371 К в течение 6 ч и затем последовательно переводился в  $\text{H}^+$  и морфолиновую формы при обработке сополимера 0,5 н. раствором  $\text{HCl}$  и морфолином соответственно. После перевода сополимера в каждую из ионных форм пленку отмывали дистиллированной водой. Единственное различие состоит в том, что в спектре (рис. 2) существует полоса у  $1400 \text{ см}^{-1}$ , которая, по-видимому, связана с наличием сульфоамидной группы (как, например, в случае обработки исходного сополимера в этилендиамине, диэтилентриамине [4, 5]) и относится к колебаниям  $\nu_{as} s=0$  в сульфоамидной группе. Наличие бесструктурного поглощения в области  $2000$ — $2600 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, связано с валентными коле-

баниями фиксированных ионов  $\overset{+}{\text{NH}}$  в группе



Таким образом, на основе полученных данных можно представить следующую совокупность возможных реакций:



где  $R$  — перфторированная матрица сополимера.

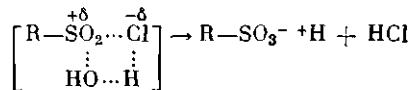
В ходе реакций (1), (2) осуществляется аминирование сульфофтормидных групп аналогично процессам, проходящим при обработке исходного сополимера этилендиамином, диэтилентриамином [4, 5]. Продукты реакции (3), (4), (5) появляются в процессе гидролиза.

Следует отметить, что константа основности для морфолина  $K_b = 2,5 \cdot 10^{-6}$  [6] и, следовательно, в водной среде содержание ионов морфолина и ионов  $\text{OH}^-$  мало (за пределами возможности экспериментального обнаружения методом ИК-спектроскопии). Образование солевой формы морфолина наблюдали лишь в концентрированной кислоте  $\text{HCl}$ . Это означает, что условия, при которых молекулы морфолина находятся в полимерной пленке, не адекватны условиям в растворе: в полимерной пленке происходят процессы, способствующие образованию ионов морфолина в гораздо большей степени, чем в растворе.

В работе [7] по исследованию гидролиза соединений, близких по составу к гидролизуемым группам в изучаемом нами сополимере, в частности алкансульфохлоридов, реакцию гидролиза описывают с помощью механизма  $S_N2$ , т. е. синхронного (согласованного) бимолекулярного замещения



В рамках этого механизма предполагают, что один нуклеофильный реагент замещает другой. Если для оценки способности нуклеофила к замещению воспользоваться так называемой константой  $n_i$  нуклеофильности нуклеофила  $i$  [8] (один из возможных путей рассмотрения), то можно предположить, что непосредственно молекула  $\text{H}_2\text{O}$  не сможет заместить ион  $\text{Cl}^-$ , поскольку  $n_{\text{H}_2\text{O}}=1,0$ , а  $n_{\text{Cl}^-}=2,7$ . Однако способностью к замещению  $\text{Cl}^-$ , вероятно, обладает ион  $\text{OH}^-$ , у которого  $n_{\text{OH}^-}=4,2$  [8]. При таком подходе в описании переходного состояния реакции (6) следует отразить возможность образования ионов  $\text{OH}^-$ . Предпосылками для этого являются полярная связь  $\text{S}-\text{Cl}$  в группе  $\begin{array}{c} +\delta \\ | \\ \text{R}-\text{SO}_2-\text{Cl} \\ | \\ -\delta \end{array}$  с избыточным отрицательным зарядом на хлоре, возможность образования водородной связи с молекулой  $\text{H}_2\text{O}-(\text{SO}_2\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{OH})$  и дополнительная поляризация связи  $\text{S}-\text{Cl}$ , сильная донорная активность иона  $\text{Cl}^-$ , вследствие которой происходит дополнительная поляризация молекулы воды и отрыв протона с образованием иона  $\text{OH}^-$  (как гидролиз солей в анионных аквакомплексах [9]). При этом связь  $\text{S}-\text{Cl}$  ослаблена, что облегчает замещение  $\text{Cl}^-$  на  $\text{OH}^-$ . Следовательно, в реакции (6) переходное состояние можно изобразить следующим образом:



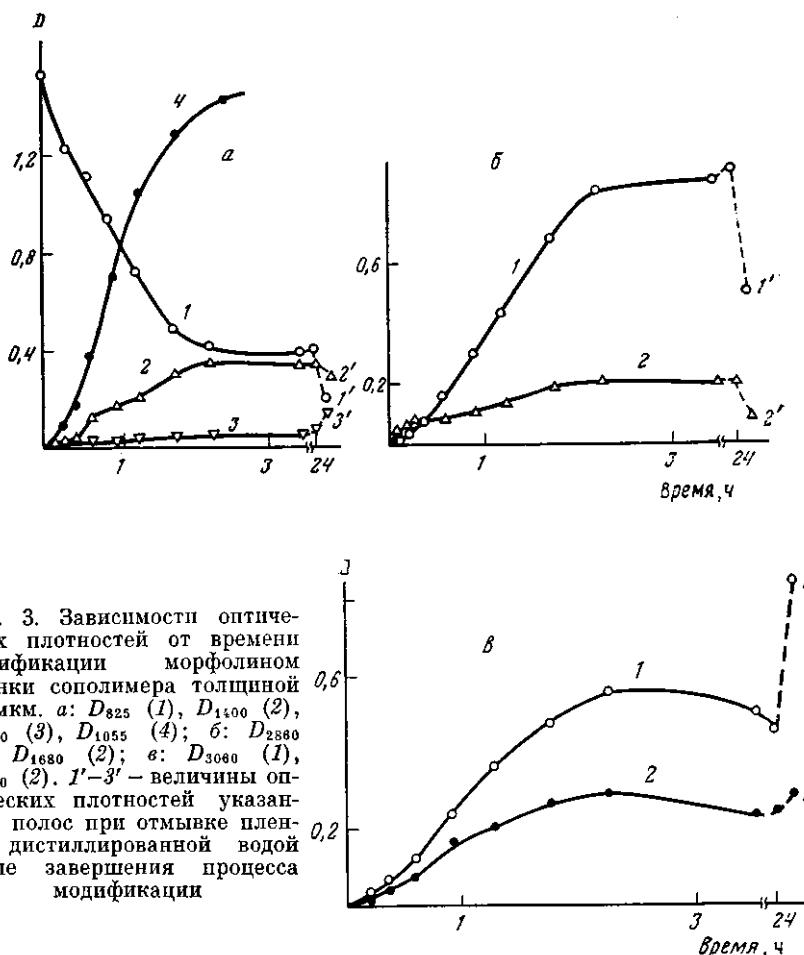
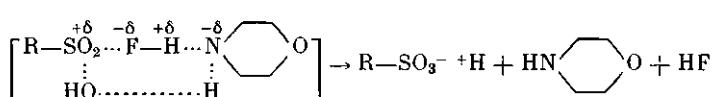


Рис. 3. Зависимости оптических плотностей от времени модификации морфолином пленки сополимера толщиной 22 мкм. а:  $D_{825}$  (1),  $D_{1400}$  (2),  $D_{3500}$  (3),  $D_{1555}$  (4); б:  $D_{2580}$  (1),  $D_{1680}$  (2); в:  $D_{3080}$  (1),  $D_{1610}$  (2).  $1'-2'$  — величины оптических плотностей указанных полос при отмывке пленки дистиллированной водой после завершения процесса модификации

Вероятно, и при гидролизе исследуемого сополимера с сульфофтормидалными группами происходит замещение иона  $F^-$  на ион  $OH^-$ , но появление ионов  $OH^-$  в полимере может быть связано с другими причинами. Можно предположить, что на первой стадии взаимодействия сополимера с морфолином происходит образование водородной связи  $R-SO_2F \cdots HN\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ , дополнительная поляризация и ослабление связи  $S-F$ , отрыв протона от морфолина вследствие сильной донорной активности  $F-\left(R-\overset{+\delta}{SO_2}\cdots F-H\cdots \overset{-\delta}{N}\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \end{array}\right)$ . При появлении в сополимере молекула воды может образовывать водородную связь с ионом морфолина  $\overset{+\delta}{N}\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ , вероятно, происходит отрыв протона от молекулы воды. Образующийся при этом ион  $OH^-$  замещает молекулу  $HF$ . На основании изложенного переходное состояние реакции гидролиза сополимера с сульфофтормидалными группами в морфолине можно представить следующим образом:



Дополнительная информация для выявления процессов, проходящих в пленке сополимера при обработке морфолином, была получена в процессе изучения изменений ИК-спектров полимерных пленок в зависимости от времени обработки морфолином.

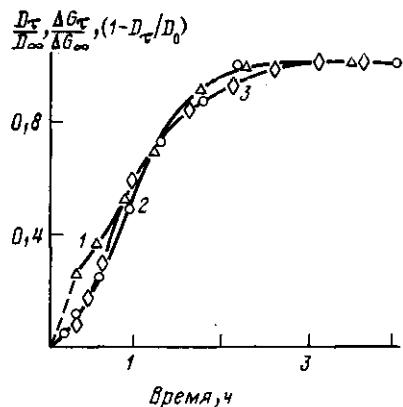


Рис. 4. Зависимости относительных величин оптических плотностей полос 825 (1) и 1055 см<sup>-1</sup> (2) от времени обработки полос сополимера толщиной 22 мкм морфолином (без отмычки дистиллированной водой) при 295 К, а также зависимость относительного приращения веса пленки сополимера толщиной 22 мкм при обработке морфолином (295 К) от времени обработки (3)

На рис. 3 приведены зависимости оптических плотностей полос поглощения 825, 1400, 1055, 3060, 2860, 3500, 1610, 1680 см<sup>-1</sup> от времени обработки морфолином пленки сополимера толщиной 22 мкм при 295 К, а также значения оптических плотностей указанных полос поглощения после дальнейшего выдерживания образца в воде. Видно, что на начальной стадии процесса взаимодействия морфолина с полимерной матрицей в течение определенного периода времени в спектрах отсутствуют полосы 1055, 3060, 2860, 1610 см<sup>-1</sup>, указывающие на гидролиз пленки сополимера и образование групп  $-\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ . В то же время для полос 825, 1400, 3500 см<sup>-1</sup>, характеризующих процессы образования сульфоамидной связи и появления воды в полимере, с начального момента времени наблюдаются изменения оптических плотностей. Вероятно, это связано с тем, что при малом содержании воды в гидрофобном полимере на начальной стадии происходит преимущественно процесс аминирования полимера в морфолине с образованием фиксированных групп  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \\ \text{---} \\ \text{SO}_2 \end{array}^+$ . Появление

ионов в матрице облегчает поступление в пленку молекул воды из раствора морфолина, из воздуха и последующий гидролиз, о чем свидетельствует наблюдаемое сильное увеличение оптических плотностей полос 1055, 2860, 1680 см<sup>-1</sup> при достаточно слабом увеличении оптической плотности полосы 1400 см<sup>-1</sup>.

Как видно из приведенных данных (рис. 3, в), с течением времени уменьшаются оптические плотности полос 3060, 1610 см<sup>-1</sup>. По-видимому, из-за сильной донорной активности иона  $-\text{SO}_3^-$  происходит отрыв протона у иона морфолина (аналогично гидролизу солей в анионных аквакомплексах [9]):  $\text{R}-\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \rightarrow \text{R}-\text{SO}_3^- + \text{H} + \text{HN} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$  с образованием  $\text{H}^+$ -

формы мембранны. Увеличение влагосодержания пленки при ее выдерживании в воде (рис. 3, а, точка 3') приводит к уменьшению оптических плотностей полос 2860, 1680 см<sup>-1</sup> (рис. 3, б), что связано с вымыванием соли  $\text{NH}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{F} \end{array}^+$  из пленки. Уменьшение оптической плотности полосы 825 см<sup>-1</sup> и увеличение таковой для полосы 3060 см<sup>-1</sup>, происходящие при выдерживании пленки в воде, видимо, связаны с неполным превращением в морфолине сульфофоридных групп в сульфокислотные из-за относительно малой активности воды в морфолине, так что реакция гидролиза может завершаться при отмытке водой.

На рис. 4 приведены зависимости относительных величин оптических плотностей  $(D_{\tau}/D_{\infty})_{1055}$ , где  $D_{\tau}$  — оптическая плотность для полосы 1055 см<sup>-1</sup> при обработке пленки сополимера толщиной 22 мкм морфолином (без отмычки водой) при 295 К за время  $\tau$  (кривая 1), величин  $[1 - (D_{\tau}/D_0)_{825}]$  для полосы 825 см<sup>-1</sup> (кривая 2) и кинетическая кривая наbuahния от времени выдерживания в морфолине при 295 К  $\Delta G_{\tau}/\Delta G_{\infty}$  (кри-

вал 3), где  $\Delta G_t$  — приращение массы пленки сополимера толщиной 22 мкм за время выдерживания в морфолине  $t$ . Из наблюдаемого сходства зависимостей следует, что химические превращения в образцах сополимера при взаимодействии с морфолином полностью определяют проходящий одновременно процесс водопоглощения гидролизующимся сополимером.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flett D. C. Ion Exchange Membranes. L., 1983. 435 p.
2. Covitch H. J. // Proc. Symp. Membranes and Electron. Conduct. Polymer. N. Y., 1983. P. 31.
3. Heitner-Wirguin C. // Polymer. 1979. V. 20. № 3. P. 371.
4. Гладких С. Н., Попков Ю. М., Базов В. П., Рыжиков М. Б., Шифрина Р. Р., Тимофеев С. В., Тимашев С. Ф. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Ташкент, 1982. С. 110.
5. Гладких С. Н., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф., Базов В. П., Тимофеев С. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 409.
6. Общая органическая химия/Под ред. Сазерленда И. О. М., 1982. 736 с.
7. Скрыпник Ю. Г. // Механизмы реакций и структура органических соединений. Киев, 1984. С. 104.
8. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л., 1979. 520 с.
9. Бесчастнов А. Г. Общая химия. Минск, 1977. 464 с.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11.VIII.1987

#### ON THE MECHANISM OF HYDROLYSIS OF SULFOFLUORIDE GROUPS OF THE COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE WITH PERFLUOROVINYL ETHER IN THE MORPHOLINE MEDIUM

Vorob'ev A. V., Shifrina R. R., Popkov Yu. M., Timashov S. F.,  
Freiman N. A.

#### Summary

Interaction of morpholine with a film of the copolymer of tetrafluoroethylene with perfluorovinyl ether has been studied by IR-spectroscopy method. Kinetics of chemical reactions proceeding in the course of modification of a film was studied.